Zur

Constitution des Tribromphenolbroms

und über die

Einwirkung von Aethylnitrit

auf

trisubstituierte Phenole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität

vorgelegt von

Heinrich W. Eichwede

(aus Hannover).

München (November) 1899.

Zur

Constitution des Tribromphenolbroms

und über die

Einwirkung von Aethylnitrit

auf

trisubstituierte Phenole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität

vorgelegt von

Heinrich W. Eichwede
(aus Hannover).

München (November) 1899.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. J. Thiele, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Zweck und Grundgedanke der vorliegenden Arbeit waren es ursprünglich, Reaktionen auffindig zu machen, die den Beweis erbringen sollten, dass beim Phenol bezw. seinen Substitutionsprodukten ausser der Hydroxyl- auch eine Ketonform auftreten könne, welche durch ihre vom Benzol so verschiedene Constitution die von letzterem abweichenden Phenolreaktionen erklären sollte.

Die vorliegende Frage hat, wie ein Studium der Litteratur, besonders der letzten Jahre, leicht ersichtlich macht, schon wiederholt Anlass zu umfangreichen Arbeiten gegeben und dürfte es sich vielleicht empfehlen, einige derselben der besseren Uebersicht halber hier anzuführen.

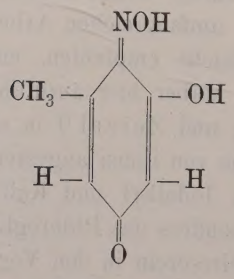
Zunächst beschreiben Herzig und Zeisel[1]) in einer grossen Reihe von Abhandlungen die von ihnen angestellten Versuche über die Einwirkung von Jodalkyl und Kali auf mehrwertige Phenole, indem sie besonders das Phloroglucin, Resorcin, des sym. m-Orcin und Diresorcin in den Vordergrund ihrer Betrachtungen ziehen. Durch zahlreiche Versuche kommen Herzig und Zeisel zu dem Schluss, dass bei denselben Verbindungen entstanden seien, in denen das Alkyl teils an Sauerstoff gebunden wirkliche Aether gebildet habe, teilweise aber auch direkt an die benachbarten

---

[1]) Mon. 9, 247 u. 882.
Mon. 10, 144 u. 735.
Mon. 11, 291, 311 u. 413.
Mon. 14, 376.

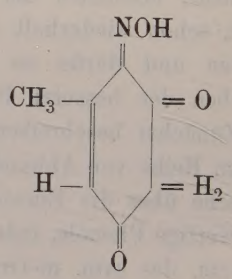
Kernkohlenstoffatome getreten sei, den von ihnen untersuchten Phenolen also tautomer sowohl Enol- wie Keton- und gemischte Enol-Ketonformen zuzuschreiben seien.

Eine andere Gruppe von Versuchen bezieht sich auf die Nitroso- bezw. Isonitrosoverbindungen der Phenole, über die besonders von Goldschmidt und Strauss[1]), Kostanecki[2]) und Henrich[3] ausführliche Angaben vorliegen. Bezüglich der Abhandlungen von Goldschmidt und Strauss, die sich auf das Dinitrosoorcin und Dinitrosoresorcin beziehen und von Kostanecki über das Dinitrosocresorcin möchte ich nur auf die betreffenden Litteraturstellen verwiesen haben; die Versuche von Henrich beziehen sich auf das Mononitrosoorcin, das in zwei verschiedenen Modificationen auftritt, denen er nach einer eingehenden Besprechung der übrigen möglichen Isomeriefälle die Formeln:



I.

und



II.

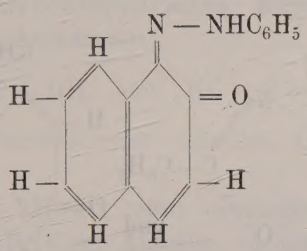
zuschreibt. Als Hauptargumente für Formel I betrachtet Henrich die Bildung einer Methyloxydverbindung, die des Monokaliumsalzes und der Diacetyl-, Dibenzoyl- und

---

[1]) B. 20, 1607.
[2]) B. 20, 3133.
[3]) B. 31, 2103.
Mon. 18, 142.

Dimethylnitrosoorcine, während die Bildung des Dinitrosoderivates nach Formel II erfolgen sollte.

Eine dritte Art von Verbindungen, in denen das Phenol ebenfalls in zwei tautomeren Formen aufzutreten scheint, hat man in den Produkten der Kuppelung zwischen Diazoverbindungen und gewissen Phenolen. — Den ersten Anlass zu Untersuchungen auf diesem Gebiet dürfte wohl die von Liebermann[1]) beobachtete Alkali-Unlöslichkeit des Azobenzol-β-Napthols gegeben haben. Zincke und Bindewald[2]) kommen aus der grossen Aehnlichkeit, die sich beim Vergleich desselben mit dem Hydrazid des β-Napthochinons ergab, zu dem Schlusse, demselben die Constitution eines Hydrazons:

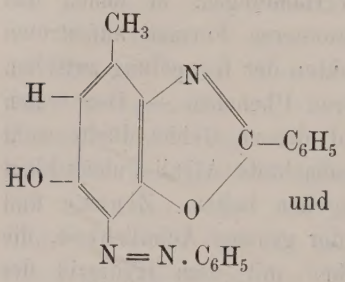


zuzuschreiben. Spätere ausführliche Arbeiten von Goldschmidt[3]) über Oxyazoverbindungen bringen erneute Beweise für die Wahrscheinlichkeit der Hydrazonform besonders der o.-Oxyazoverbindungen, während dieselbe nach den angestellten Versuchen bei den p.-Verbindungen bedeutend zweifelhafter erscheinen dürfte. — Anschliessend an diese Beobachtungen stellt Henrich[4]) gelegentlich

---

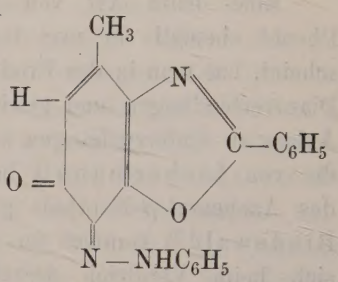
[1]) B. 16, 2858.
[2]) B. 17, 3032.
[3]) B. 23, 253, 487; B. 24, 2300; B. 25, 1324.
[4]) Mon. 19, 490.

seiner Untersuchungen über Derivate des Amidoorcins folgende Formeln auf:



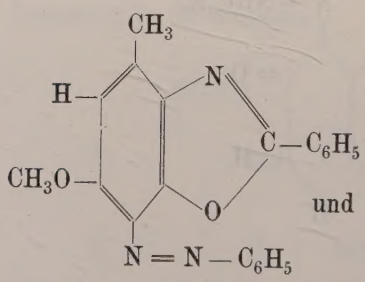
Phenolformel

und



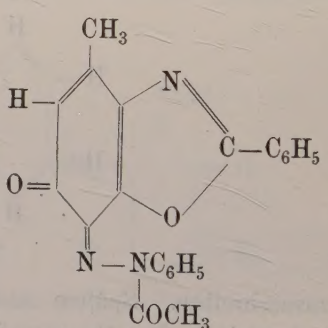
Hydrazonformel

und unter einigen Derivaten für den Methyläther und das Acetylderivat die Formeln:



Methyläther

und



Acetylderivat.

Eine Entscheidung über die Frage, welche Formel dem freien Azokörper zukommt, behält sich Henrich noch vor; die für den Methyläther und das Acetylderivat aufgestellten Formeln dagegen betrachtet er aus verschiedenen, in seiner Abhandlung näher ausgeführten, Gründen als bewiesen. — Wollte man nun auch in allen erwähnten Fällen die Hydrazonformel als die Richtige annehmen, so wäre dennoch hieraus noch keineswegs ein sicherer Schluss

auf die in Reaktion getretenen Phenole zu ziehen. Jedenfalls müsste man immerhin Rücksicht nehmen auf die Möglichkeit, dass die Phenole zunächst in ganz normaler Weise in der Enolform mit den Diazoverbindungen reagiert hätten und erst später eine Umlagerung von

$$\begin{array}{l} C-OH \\ \| \\ C-N=N \end{array} \quad \text{in} \quad \begin{array}{l} C=O \\ | \\ C=N-NH \end{array}$$

vor sich gegangen sei.

Eine ganz besondere Stellung zur Frage der Constitution der Phenole nimmt nun endlich Thiele[1]) in seiner erst im letzten Sommer erschienenen umfangreichen Abhandlung: „Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen“ ein.

Nach der Erlenmeyerschen Regel sollten bei Systemen von der Anordnung:

$$C=C-OH \quad \text{und} \quad HC-C=O$$

nur die letzten Formen unter normalen Umständen beständig sein.

In Abschnitt VII der oben erwähnten Abhandlung macht es sich Thiele zur Aufgabe, nachzuweisen, inwiefern und bis zu welchem Grade benachbarte Carbonyle bezw. Doppelbindungen durch gegenseitige Anziehung ein beständiger Werden von Formen:

$$H-C=C-OH$$

bewirken können, so dass nachgewiesenermassen Fälle existieren, in denen einmal beide Formen nebeneinander auftreten, andererseits sogar die Hydroxylform allein existenzfähig werden kann.

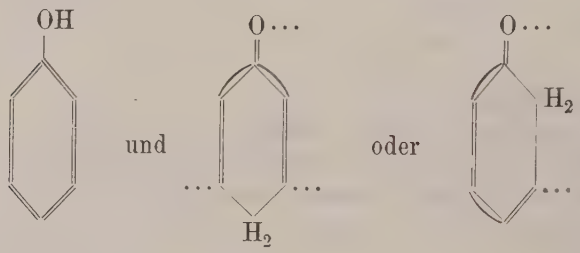
Als einen ganz besonderen Fall dieser Art betrachtet Thiele unter Anwendung der von ihm aufgestellten

---

[1]) Ann. 306, 87.

Theorie über die Constitution der ungesättigten Verbindungen des Phenols. Er sagt von demselben:

„Die Hydroxylform des Phenols ist bei weitem die Beständigere, weil sie ebenso gesättigt ist, wie das Benzol selbst, im Gegensatz zu den beiden möglichen Ketoformen:

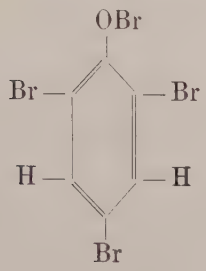


welche noch Partialvalenzen enthalten. Wenn die Hydroxylform des Phenols durch Aethylierung oder Acetylierung festgelegt ist, so schwinden auch die charakteristischen Eigenschaften, Leichtsubstituierbarkeit und Leichtoxydierbarkeit des Benzolkerns. Daraus muss man schliessen, dass im freien Phenol resp. den Salzen, bei den Schwingungen innerhalb des Moleküls vorübergehend auch die Ketoformen auftreten, denn gerade sie lassen die vom Benzol so verschiedenen Phenolreaktionen als möglich erscheinen.“

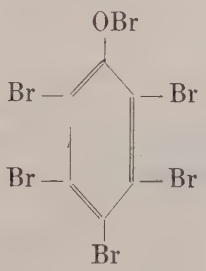
Hierfür den Beweis zu erbringen, ist nun, wie schon eingangs erwähnt, der ursprüngliche Grundgedanke der vorliegenden Arbeit gewesen. Leider ist derselbe bisher nur in einem Falle exakt gelungen, in der Hauptsache vielleicht, da gleichzeitig angestellte andere Versuche, nämlich die Einwirkung von Aethylnitrit auf trisubstituierte Phenole das Interesse und die Zeit derart in Anspruch nahmen, dass von der Verfolgung des ursprünglichen Grundgedankens im weiteren Verlauf der Arbeit abgesehen und dem zweiterwähnten Capitel die grössere Aufmerksamgeschenkt wurde.

Doch mögen die zuerst angestellten Versuche hier auch zunächst Erwähnung finden.

Als Ausgangsmaterial dienten die von R. Benedict[1]) dargestellten und näher untersuchten Körper Tribromphenolbrom und Pentabromphenolbrom[2]), denen derselbe folgende Constitutionsformeln zuschreibt:

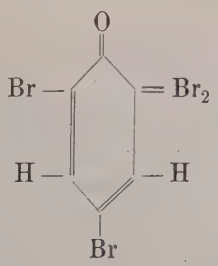


Tribromphenolbrom



Pentabromphenolbrom.

Abweichend hiervon giebt Beilstein für das Tribromphenolbrom unter Vorbehalt die Formel:



an,

während Zincke[3]) bei den entsprechenden Chlorsubsti-

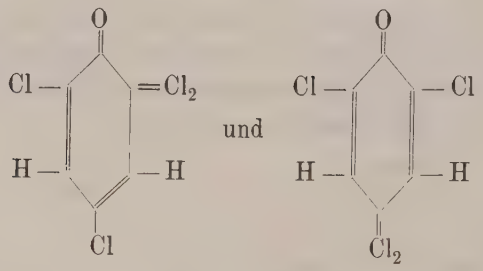
---

[1]) Ann. 199, 127.

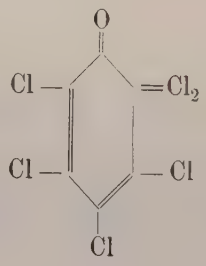
[2]) Das von Benedict ebenfalls dargestellte Tetrabromphenolbrom ist noch nicht mituntersucht worden.

[3]) B. 27, 537.

tutionsprodukten beim Trichlorphenolchlor zwischen den Formeln:



unschlüssig ist, dem Pentachlorphenolchlor aber bestimmt die Constitution:



zuschreibt, jedenfalls aber beide Verbindungen als Ketochloride anspricht.

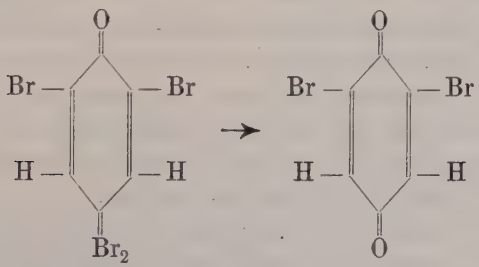
Die von Benedict aufgestellten Formeln erklären zwar die Eigenschaften der Körper, in Alkali und Soda unlöslich zu sein, in hinreichender Weise, dürften aber doch wegen der in vielen Fällen beobachteten geringen Verwandtschaft von Halogen zum Sauerstoff Bedenken aufkommen lassen. Die von Beilstein und Zincke durch ihre Formeln ausgedrückte Auffassung als Ketochloride- bezw. bromide erscheint jedenfalls von vornherein als die wahrscheinlichere.

Wie schon erwähnt, ist der Beweis für die Richtigkeit derselben thatsächlich in einem Falle, nämlich beim Tri-

bromphenolbrom gelungen, indem dasselbe beim Behandeln mit Bleiacetat unter Abspaltung von Bromblei glatt das bereits von Levy und Schultz[1]) und Heinichen[2]) beschriebene 2,6-Dibromchinon lieferte. — Um jeden Zweifel auszuschliessen, wurde Letzteres ebenfalls nach der von Levy und Schultz beschriebenen Methode durch Eintragen von Tribromphenol in rote rauchende Salpetersäure dargestellt. Die Darstellung bot entgegen den von Levy und Schultz gemachten Angaben gar keine Schwierigkeiten, vielmehr erhielt ich in relativ guter Ausbeute sofort das 2,6-Dibromchinon, welches bereits nach einmaligem Umkrystallisieren in seinem Schmelzpunkte mit dem oben aus Tribromphenolbrom und Bleiacetat erhaltenen Produkte übereinstimmte.

Jeder dieser beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Körper wurde mit schwefliger Säure reduciert und in beiden Fällen dasselbe von Ling[3]) beschriebene Dibromhydrochinon erhalten.

Die Umwandlung in das Dibromchinon ist also nach dem Schema:



verlaufen und dürfte somit zweifellos der Beweis geliefert sein, dass dem Tribromphenolbrom obige Constitution zukommt.

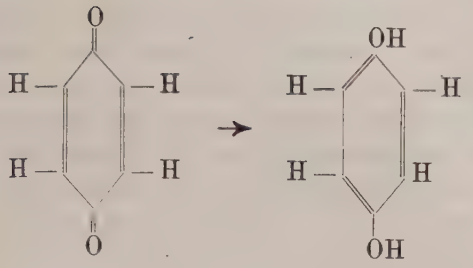
---

[1]) Ann. 210, 158.
[2]) Ann. 253, 267.
[3]) Soc. 61, 562.

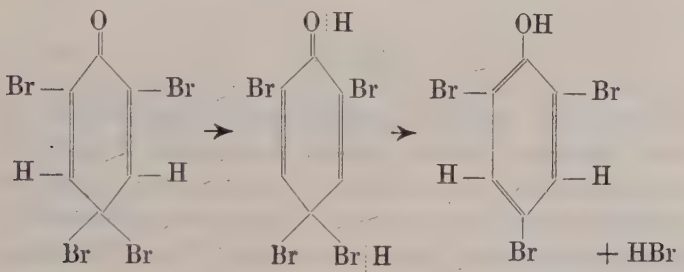
Die in gleicher Weise beim Pentabromphenolbrom angestellten Versuche liessen leider bisher das erwartete Endprodukt Bromanil nicht bestimmt nachweisen, da in jedem Falle, sowohl bei Anwendung von Bleiacetat, Silberacetat, wie auch Blei- oder Silberacetat und Essigsäureanhydrid Reaktionsprodukte entstanden, die sich als Gemische von mehr oder weniger hoch bromierten Phenolen erwiesen, zum grössten Teil aber aus Pentabromphenol bestanden. Allerdings entstand fast stets in geringer Menge ein Körper, der bei 180° teilweise Zersetzung zeigte, während der Rest bis 250° nicht zum Schmelzen zu bringen war (Bromanil hat den Schmelzpunkt 300°), so dass die Möglichkeit nicht ausgeschlossen sein dürfte, dass unter bestimmten, etwas abzuändernden Versuchsbedingungen dennoch das Bromanil aus dem Reaktionsprodukte zu isolieren sei. — Bemerkt sei bei diesem Abschnitt noch, dass es gelang, das zur Darstellung von Pentabromphenolbrom benötigte Pentabromphenol auf eine sehr vereinfachte Weise darzustellen, die im experimentellen Teil näher beschrieben werden soll.

Endlich seien noch einige Versuche kurz erwähnt, die zu demselben oben bereits des öfteren ausgesprochenem Zwecke angestellt wurden, nämlich die Einwirkung von Semicarbazid, Acetessigester, Aceton und Ammoniak auf Tri- und Pentabromphenolbrom, bei denen stets Tri- bezw. Pentabromphenol in quantitativer Ausbeute erhalten wurden, die durch ihren Schmelzpunkt und ihre Leichtlöslichkeit in Alkali charakterisiert werden konnten.

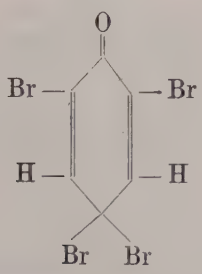
So zweifelhaft es nun vielleicht im ersten Augenblicke erscheinen mag, auch hierin eine Analogie mit dem Verhalten der Chinone zu sehen, so ist den Reaktionen jeden falls eine grosse Aehnlichkeit nicht abzusprechen. Denn wie die Chinone vermöge ihrer oxydierenden Wirkung leicht und glatt in Hydrochinone übergehen z. B.:



könnten die Reaktionen im vorliegenden Falle so verlaufend gedacht werden, dass gleichzeitig Reduktion und Abspaltung von Bromwasserstoff eingetreten:



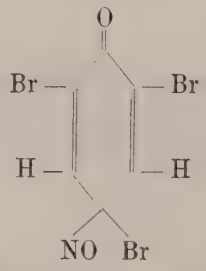
und somit dem Tribromphenolbrom auch in diesem Falle zwanglos die Constitution eines Ketobromides:



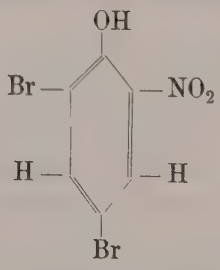
zuerkannt werden kann.

Beim Pentabromphenolbrom dürften die Reaktionen ganz analog aufzufassen sein.

Die im weiteren Verlauf der Arbeit unternommenen Versuche der Einwirkung von Amyl- bezw. Aethylnitrit[1]) auf trisubstituierte Phenole wurden in der Hoffnung begonnen, dabei ebenfalls der Bildung chinoider Körper, wie z. B. bei der Einwirkung von Aethylnitrit auf Tribromphenol, einem Körper von der Zusammensetzung:



zu begegnen. Doch entsprachen die in Wirklichkeit vor sich gehenden Prozesse nicht in entferntester Weise dem erwarteten Verlauf; es entstand bei der oben erwähnten Einwirkung von Aethylnitrit auf Tribromphenol vielmehr in glatter Weise ein Mononitrodibromphenol, das sich identisch erwies mit dem bereits von Körner[2]) beschriebenen 2-Nitro-4,6-Dibromphenol:



[1]) Abgesehen von den ersten Versuchen wurde stets Aetylnitrit angewandt, welches sich als weit reaktionsfähiger erwies und die lästige Entfernung des im anderen Falle entstehenden Amylalkohols ersparte.

[2]) Ann. 137, 207.

und auch ohne Schwierigkeit das aus diesem von Hölz[1]) dargestellte Reduktionsprodukt lieferte.

Was nun diese nitrierende Wirkung des Aethylnitrits anbetrifft, so sind ähnliche Nitrierungen mit freier salpetriger Säure schon des öfteren beobachtet worden, allerdings mit dem Unterschiede, dass in den meisten Fällen ein H-Atom durch die Nitrogruppe verdrängt wurde, während im vorliegenden Falle ein direkter Ersatz von Brom durch die Nitrogruppe stattgefunden hat. Eine grosse Zahl derartiger Versuche liegt vor in den Angaben von Wurster und Scheibe[2]), Koch[3]), Stoermer[4]), Oliveri und Tortorici[5]) und Pinnow[6]), in denen fast stets die Nitrogruppe in o- oder p-Stellung zu secundären oder tertiären Amidogruppen in den Benzolkern eintritt, wenn man gasförmige salpetrige Säure oder Nitrit mit denselben zur Reaktion bringt. Es würde zu weit führen, alle diese Versuche eingehender zu beschreiben und möchte ich nur noch einen Versuch, der mit der von mir beobachteten Reaktion die grösste Aehnlichkeit hat, erwähnen. Es ist das die von Michler und Walden[7]) beschriebene Einwirkung von freier salpetriger Säure auf Dimethylanilinsulfosauren Kalk, bei der dieselben das entsprechende Mononitrodimethylanilin erhalten haben, so dass hier ein direkter Austausch der Sulfo- durch die Nitrogruppe stattgefunden hat.

Wie schon oben erwähnt, erhielt ich durch Reduktion des Mononitrodibromphenols das von Hölz beschriebene 2-Amido-4,6-Dibromphenol. Bei letzterem Körper zeigten sich nun einige Verschiedenheiten mit den von Hölz ge-

---

[1]) J. pr. Ch. 32, 69.
[2]) B. 12, 1816.
[3]) B. 20, 2459.
[4]) B. 31, 2524.
[5]) Gaz. chim. 28, 305.
[6]) B. 27, 605, 3163; B. 28, 3043; B. 30, 2858; B. 31, 2982.
[7]) B. 14, 2176.

machten Angaben, denn während Hölz das 2-Amido-4,6-Dibromphenol als bei 91—92° schmelzend beschreibt und angiebt, dass der Körper in Säuren schwer löslich sei, von Alkalien aber etwas leichter aufgenommen werde, zeigte mein Reduktionsprodukt rein den Schmelzpunkt 99° und war zwar schwer löslich in Säuren, andererseits aber sehr leicht löslich in Alkali und Soda. Vermutlich hatte Hölz keinen ganz reinen Körper in Händen gehabt, was mir um so wahrscheinlicher erscheint, als sich das Nitroderivat nach der von Hölz angewandten Methode mit Zinnchlorür und Salzsäure nur sehr schwer reducieren liess, die Reduktion bei Anwendung der von Thiele und Dimroth[1]) beschriebenen Reduktionsflüssigkeit, einer Auflösung von Zinnchlorür in Eisessig vermittelt durch Einleiten von Salzsäuregas, dagegen in wenigen Minuten und bereits bei gelindem Erwärmen unter Abscheidung des Zinndoppelsalzes vor sich ging.

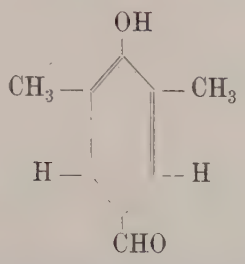
Um jeden Zweifel in der Identität der beiden Körper zu beseitigen, wurde das 2-Nitro-4,6-Dibromphenol auch auf dem von Hölz eingeschlagenen Wege durch Bromieren von o-Nitrophenol dargestellt und dann ebenfalls reduciert. Das Reduktionsprodukt zeigte auch in diesem Falle die von mir an meinem ersten Produkte beobachteten Eigenschaften.

Einen noch weit überraschenderen Verlauf nahm die Reaktion bei der Einwirkung von Aethylnitrit auf Mesitol, indem hier unter heftiger Entwickelung von Stickoxydgas durch das Aethylnitrit die Oxydation einer Methyl- zur Aldehydgruppe bewirkt wurde und zwar in diesem Falle, wie gleich vorausgeschickt sein möge, in der p-Stellung zum Hydroxyl. Die Reaktion dürfte vermutlich auf eine direkt oxydierende Wirkung des Aethylnitrits zurückzuführen sein; nicht ausgeschlossen wäre es auch, dass sich inter-

[1]) B. 28, 1411.

mediär ein Oxim gebildet hätte, doch hat der Nachweis eines solchen nicht geliefert werden können. Die Ausbeute an reinem Aldehyd betrug durchschnittlich 50—60 %; geringe Verschmierung war fast immer zu beobachten.

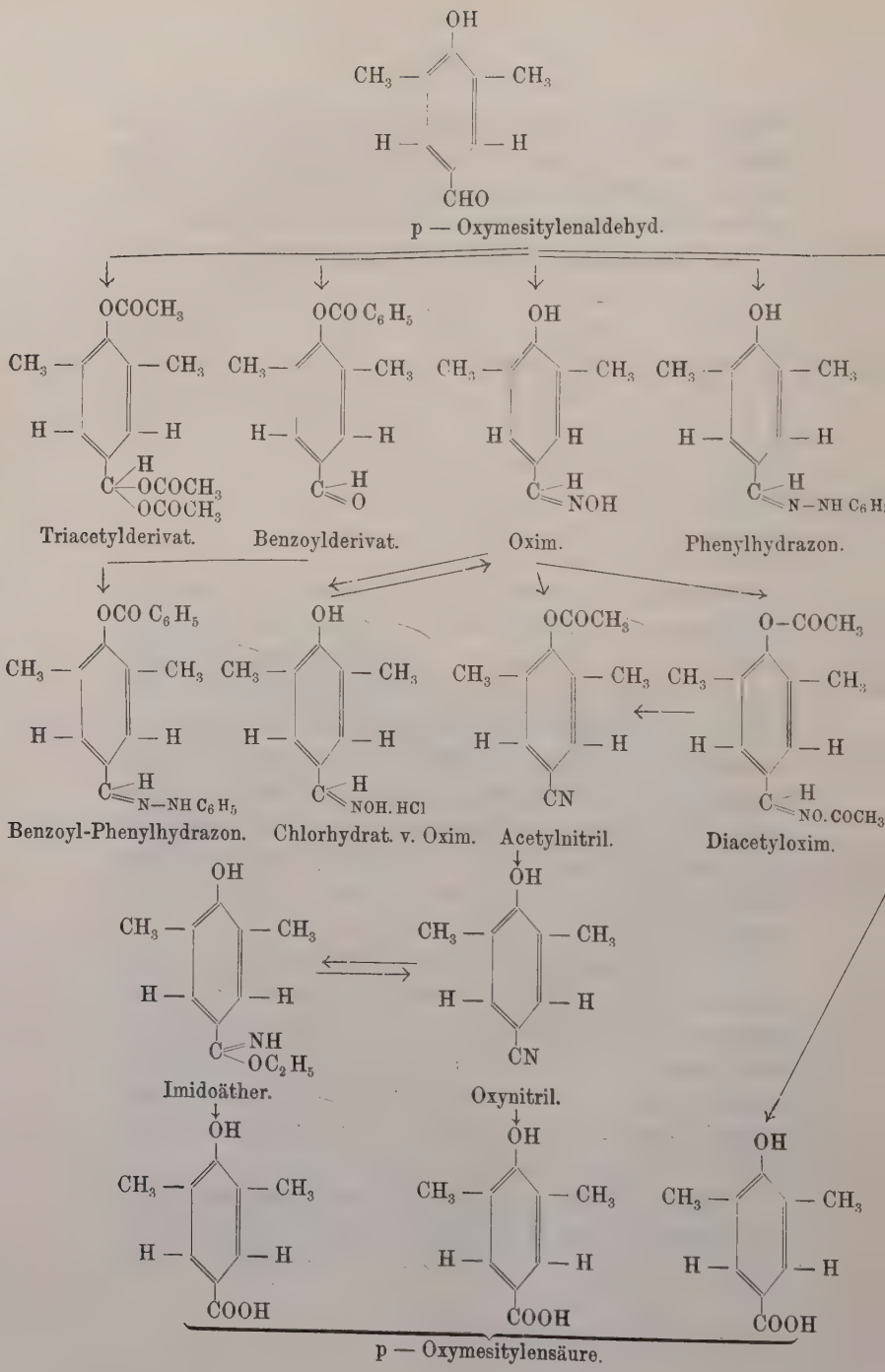
Der entstandene p-Oxymesitylenaldehyd zeigt nun die



eigentümliche Eigenschaft, obgleich selbst farblos, mit schwach gelber Farbe in heissem Wasser und mit intensiv gelber Farbe in Alkali und Soda löslich zu sein, welch letztere Eigenschaft er mit dem Salicylaldehyd teilt. Wie Letzterer reduciert derselbe ebenfalls nicht ammonikalisch-alkalische Silberlösung in gelinder Wärme und wurde deshalb, ehe die Ueberführung in die p-Oxymesitylensäure gelang, als o-Verbindung angesprochen. Zum Unterschied vom Salicylaldehyd giebt er allerdings mit Eisenchlorid keine Färbung, auch tritt mit Fuchsin-schwefliger Säure keine Reaktion ein.

Im übrigen zeigt der auf dem oben beschriebenen Wege erhaltene p-Oxymesitylenaldehyd jedoch alle Eigenschaften und Reaktionen, die man von einem Körper mit einer Aldehyd- und einer Hydroxylgruppe erwarten soll; die umstehende Zusammenstellung möge eine bessere Uebersicht über die aus demselben dargestellten Derivate geben.

Behandelt man den Aldehyd mit Phenylhydrazin, so erhält man glatt das Phenylhydrazon, mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure die Triacetylverbindung,

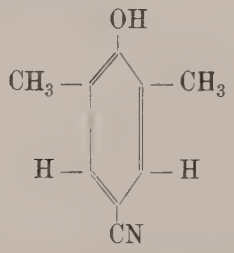

p — Oxymesitylenaldehyd.
Triacetylderivat.
Benzoylderivat.
Oxim.
Phenylhydrazon.
Benzoyl-Phenylhydrazon.
Chlorhydrat. v. Oxim.
Acetylnitril.
Diacetyloxim.
Imidoäther.
Oxynitril.
p — Oxymesitylensäure.

mit Benzoylchlorid das Benzoylderivat und aus diesem durch Behandeln mit Phenylhydrazin das Benzoyl-Phenylhydrazon. Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydrozylamin erhält man in ausgezeichneter Ausbeute das Oxim [der Versuch, aus demselben über das Chlorhydrat zu dem Stereoisomeren zu kommen, gelang nicht; es resultierte vielmehr stets quantitativ das Ausgangsprodukt] und aus diesem beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in der Kälte eine Diacetylverbindung. Behandelt man dagegen das Oxim mit Essigsäureanhydrid allein und hält die Lösung ca. 1½ Stunden im Sieden, so erhält man direkt das Acetylnitril. Dass sich intermediär auch hier die Diacetylverbindung gebildet hat, dürfte daraus hervorgehen, dass man auch aus der oben angeführten Diacetylverbindung durch nachheriges Kochen mit Essigsäureanhydrid das Acetylnitril erhalten kann.

Das vorliegende Acetylnitril zeigte nun eine ganz eigentümliche Beständigkeit gegen Verseifungsmittel; es gelang sowohl beim Behandeln mit gewöhnlichem wie auch methylalkoholischem Kali stets nur die am Hydroxyl befindliche Acetylgruppe abzuspalten, während die Nitrilgruppe gänzlich unangegriffen blieb. Auch Behandeln mit verdünnter oder concentrierter Salz- oder Schwefelsäure war erfolglos; teilweise trat direkt Verschmierung ein. — Das beim Behandeln des Acetylnitrils mit alkoholischem Kali erhaltene Oxynitril war von derselben Beständigkeit; erst beim Einkochen mit Kalilauge (1 : 1) und nachherigem Schmelzen gelang es, die Nitril- zur Carboxylgruppe zu verseifen.

Dass Nitrilgruppen unter gewissen Bedingungen gegen Verseifungsmittel eine ziemliche Beständigkeit zeigen, ist allerdings schon verschiedentlich beobachtet worden; wo dieselbe eintrat, handelte es sich aber stets um Körper, in denen beide o-Stellungen zur Nitrilgruppe besetzt waren, so dass man dem Einfluss dieser Substituenten die schwere

Verseifbarkeit zuschrieb. A. W. Hofmann[1]) z. B. erwähnt dieselbe beim Tetra- und Pentamethylbenzonitril, Claus[2]) in seinen Arbeiten über substituierte Benzoe- und Toluylsäuren und Sudborough[3]) beim 2,6-Dibrombenzonitril etc. — Um so auffälliger erschien die schwere Verseifbarkeit im vorliegenden Falle, wo beide o-Stellungen



frei waren; ob hier die in m-Stellung befindlichen Methylgruppen denselben Einfluss ausgeübt haben, erscheint zum mindesten ziemlich zweifelhaft; es dürfte aber wohl schwer fallen, eine andere Erklärung dafür zu finden.

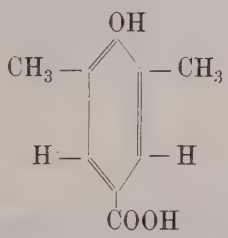
Eine weitere Eigentümlichkeit zeigte sich bei dem Versuche die Carbonsäure aus dem Oxynitril über den Imidoäther zu erhalten; denn während es bekanntlich bei den meisten Körpern nur mit ziemlicher Schwierigkeit und bei Anwendung von absolut trockenen Lösungsmitteln gelingt, durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Nitrils den Imidoäther zu isolieren, genügte es im vorliegenden Falle, gewöhnlich getrocknetes Salzsäuregas in die siedende alkoholische Lösung des Nitrils einzuleiten. Schon während des Sättigens mit Salzsäure und quantitativ nach dem Erkalten schied sich das Chlorhydrat des Imidoäthers ab, aus dem der Imidoäther selbst mittels Natriumacetat leicht gewonnen werden konnte.

---

[1]) B. 17, 1914; B. 18, 1824.
[2]) Ann. 265; Ann. 266; Ann 269.
[3]) Soc. 1895, 601.

Selbst der so erhaltene Imidoäther war gegen die gewöhnlichen Verseifungsmittel noch äusserst beständig, auch hier war die Kalischmelze erforderlich, um zur Carbonsäure zu gelangen. Beim Behandeln des Imidoäthers mit Natronlauge gewöhnlicher Concentration spaltet sich beim Kochen einzig Alkohol und keine Spur von Ammoniak ab; auf Zusatz von verdünnter Salzsäure erhält man fast quantitativ das bereits oben beschriebene Oxynitril zurück.

Die aus dem Oxynitril, wie auch aus dem Imidoäther beim Schmelzen mit Kali erhaltenen Carbonsäuren erwiesen sich sowohl in ihrem Schmelzpunkt, wie auch in den sonstigen Eigenschaften[1]) identisch mit der von Jacobsen[2]) beschriebenen p-Oxymesitylensäure;



es dürfte somit die Constitution des aus Mesitol und Aethylnitril erhaltenen Aldehyds als p-Oxymesitylenaldehyd vollkommen sicher erwiesen sein.

Wie sich später herausstellte, erhielt man die p-Oxymesitylensäure ebenfalls und zwar in quantitativer Ausbeute, wenn man den Aldehyd selbst mit Kalilauge einkochte und der Schmelze unterwarf, während sich, wie schon von Jacobsen[3]) beschrieben, beim Schmelzen von Mesitol

---

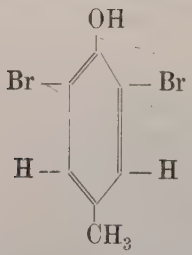
[1]) Die p-Säure giebt mit Eisenchlorid zum Unterschied von der o-Säure keine Färbung; ihr Ammoniaksalz dagegen mit Eisenchlorid eine braune Füllung.

[2]) B. 12, 606; Ann. 206, 197.

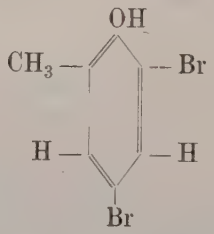
[3]) Ann. 195, 274.

mit Kali zum weitaus grössten Teil die o-Oxymesitylensäure, leicht kenntlich an der Blaufärbung der wässrigen Lösung mit Eisenchlorid, bildete.

Wegen der grossen Verschiedenheit der beiden oben beschriebenen Reaktionen bei der Einwirkung von Aethylnitrit auf Tribromphenol und Mesitol erschien es interessant, zu untersuchen, welche von ihnen die Begünstigtere sein würde, wenn man zu Beiden die Möglichkeit gäbe. Es musste sich zu diesem Zwecke einmal eine Methylgruppe in p- und ein Bromatom in o-Stellung befinden, und zweitens ein Bromatom und eine Methylgruppe in o- und ein Bromatom in p-Stellung, und wurden deshalb das 2,6-Dibrom-p-Kresol und das 2,4-Dibrom-o-Kresol mit

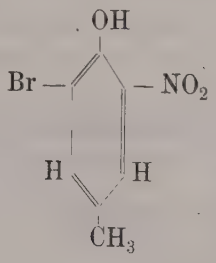


2,6-Dibrom-p-Kresol

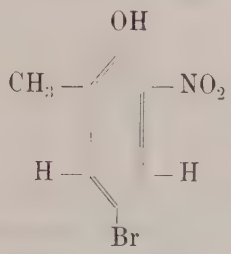


2,4-Dibrom-o-Kresol

Aethylnitrit zur Reaktion gebracht. Es zeigte sich dabei, dass der Austausch des Broms durch die Nitrogruppe stets die leichter eintretende Reaktion war. Im ersten der beiden untersuchten Fällen krystallisierte bereits nach einigen Tagen in relativ guter Ausbeute das 2-Nitro-6-



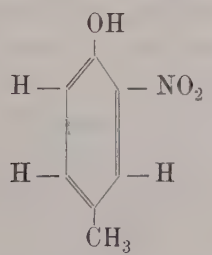
Brom-p-Kresol aus der alkoholischen Lösung aus, während im zweiten Falle das 2-Nitro-4-Brom-o-Kresol durch



Destillation mit Wasserdampf gewonnen werden konnte.

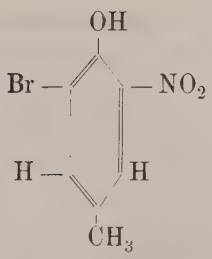
Das 2-Nitro-6-Brom-p-Kresol, ein intensiv gelber, in feinen Nadeln krystallisierender Körper, ist meines Wissens bislang noch nicht beschrieben; seine Constitution dürfte aber wohl gemäss seiner Entstehung aus dem 2,6-Dibrom-p-Kresol, analog der Bildung von 2-Nitro-4,6-Dibromphenol aus Tribromphenol zweifellos sein.

Um jedoch jedes Bedenken auszuschliessen, wurde derselbe noch auf einem zweiten Wege ausgehend vom p-Toluidin dargestellt. Das p-Toluidin wurde zunächst nach der von Brasch und Freyss[1]) beschriebenen Methode in 2-Nitro-p-Kresol übergeführt und aus diesem



sodann durch Bromieren ein Mononitromonobrom-p-Kresol gewonnen:

[1]) B. 24, 1960.

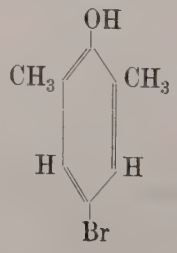


Dasselbe erwies sich, wie erwartet, identisch mit dem aus 2,6-Dibrom-p-Kresol erhaltenen Produkte.

Zum weiteren Vergleich wurden beide Körper in gleicher Weise, wie beim 2-Nitro-4,6-Dibromphenol beschrieben, reduciert und aus Beiden dasselbe 2-Amido-6-Brom-p-Kresol gewonnen.

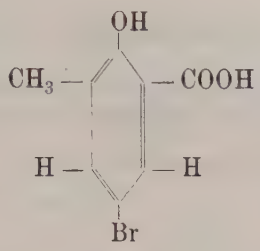
Das aus dem 2,4-Dibrom-o-Kresol erhaltene Derivat erwies sich als vollkommen übereinstimmend mit dem von Claus und Jackson[1]) beschriebenen 2-Nitro-4-Brom-o-Kresol, welches dieselben aus p-Brom-o-Tolnidin mit salpetriger Säure erhalten hatten. Es wurde deshalb, da über die Constitution kein weiterer Zweifel herrschen konnte, von der Reduktion desselben abgesehen.

Interessant erschien es endlich noch, zu untersuchen, ob bezw. welche Reaktion eintreten würde, wenn man das Aethylnitrit einwirken liess auf einen Körper, der 2 Methylgruppen in o-Stellung zum Hydroxyl und eine Br-atom in p-Stellung enthielt.



[1]) J. pr. Ch. 38, 322.

Da jedoch dieser Körper sehr schwer zugänglich war, so wurde zu den folgenden Versuchen die p-Brom-β-Kresotinsäure:



bezw. deren Methyl- und Aethylester angewandt.

Es ergaben sich dabei folgende Resultate:

Zunächst wurde durch das Aethylnitrit weder die Methylgruppe in o-Stellung zum Hydroxyl oxydiert, noch das Br-atom in p-Stellung durch Br ausgetauscht; dagegen wurde bei längerer Einwirkung des Aethylnitrits (ca. 3—4 Wochen) ein Teil des Carboxyls durch die Nitrogruppe ersetzt, so dass aus dem Reaktionsprodukte der bereits bekannte Körper: 2-Nitro-4-Brom-o-Kresol isoliert werden konnte.

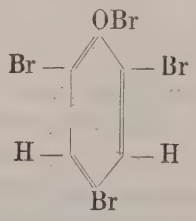
Bei dem Methyl- bezw. Aethylester hat diese Verdrängung der Carboxyl- durch die Nitrogruppe bislang noch nicht beobachtet werden können.

Zum Schlusse sei noch ein Versuch erwähnt, der bezwecken sollte, durch Oxydation des 2-Amido-4,6-Dibromphenols zu einem o-Chinonderivat zu gelangen. Die Oxydation wurde mit Eisenchlorid, wie auch mit Kaliumbichromat angestellt, jedoch nicht weiter verfolgt, da in beiden Fällen sehr stark verschmierte schwarz-braune Produkte entstanden, aus denen die Gewinnung eines definierbaren Körpers leider nicht gelang.

Experimenteller Teil.

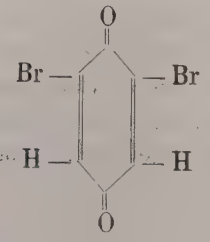
I. Versuche, für das Tri- bezw. Pentabromphenolbrom die chinoide Constitution zu beweisen.

Darstellung von Tribromphenolbrom.



Das Tribromphenolbrom wurde dargestellt nach den Angaben von R. Benedict[1]) durch Einwirkung von berechneten Mengen Brom, in Wasser gelöst, auf sehr verdünnte wässrige Lösungen von Phenol oder Salicylsäure (10 gr Phenol bezw. Salicylsäure in 10 Litern Wasser). Letztere zeigte sich beim Verarbeiten, wie auch betreffs der Ausbeute als geeigneter. Das Reinigen geschah durch Umkrystallisieren aus Benzol. Schm.-P.: 118°. — Die Ausbeute bei Verarbeitung von Salicylsäure betrug durchschnittlich 60%.

2,6-Dibromchinon aus Tribromphenolbrom und Bleiacetat.



[1]) Ann. 199, 127.

Erwärmt man Tribromphenolbrom und Bleiacetat, beide in Eisessig gelöst, einige Zeit im siedenden Wasserbade, so tritt nach kurzer Zeit ein Farbenumschlag von gelb zu rotgelb ein unter gleichzeitiger Abscheidung eines schweren Niederschlages von Bromblei. Nach dem Abfiltrieren des Letzteren tritt beim Verdünnen des Filtrates mit Wasser die Abscheidung eines dunklen Niederschlages ein, der sich leicht in Aether aufnehmen lässt.

Die so erhaltene ätherische Lösung hatte einen stechenden, an Chinon erinnernden Geruch; mit Natronlauge trat Verschmierung ein. Durch Behandeln mit schwefliger Säure unter Zusatz von etwas Alkohol wurde die Lösung farblos und mit Alkalien nicht mehr verändert. Da sich beim Verdunsten des Aethers starke Verschmierung zeigte, vermutlich also schon bei der ersten Reaktion teilweise Zersetzung eingetreten war, wurde der weitere Versuch jetzt folgendermassen angestellt:

10 gr fein gepulvertes Tribromphenolbrom werden in Eisessig aufgeschlemmt und mit ca. 31 gr in Eisessig gelöstem Bleiacetat (= 4 Mol. Bleiacetat auf 1 Mol. Tribromphenolbrom) ca. $1^1/_2 - 2$ Stunden bei $65 - 70^0$ in einer Kugelmühle zusammengerührt, bis die Flüssigkeit eben anfängt, sich dunkler zu färben und die Abscheidung von Bromblei scheinbar beendet ist. Das nach dem Erkalten vom Bromblei abgesaugte Filtrat wird mit der ca. 10fachen Menge Wasser verdünnt, ausgeäthert und zur Entfernung des ebenfalls in den Aether gegangenen Eisessigs so lange mit sehr verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt, bis letztere eben anfängt, alkalisch abzulaufen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, Abdestillieren und Verdunsten der letzten Reste von Aether wird der Rückstand anfangs aus Ligroin und dann aus Alkohol oder direkt aus Alkohol (96 %) umkrystallisiert, wobei sich ein Körper von gelber Farbe in glänzenden Blättchen auscheidet, dessen Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisieren constant bei

131° liegt und somit mit dem des erwarteten 2,6-Dibromchinons (131°) übereinstimmt. Die Ausbeute beträgt ca. 60—65 % der Theorie.

0,1703 gr gaben 0.2415 gr AgBr entsprechend 0,1028 gr Br.

Berechnet für: $C_6H_2Br_2O_2$.	Gefunden:
Br = 60,15 %	60,36 %.

2,6-Dibromchinon aus Tribromphenol.

Das hierzu erforderliche Tribromphenol wurde dargestellt nach der von Körner[1]) angegebenen Methode und sodann auf dem von Levy und Schultz beschriebenen Wege in das 2,6-Dibromchinon übergeführt.

10 gr Tribromphenol wurden in rote rauchende Salpetersäure, die mittels Kältemischung gut gekühlt war, innerhalb einer halben Stunde eingetragen, ca. 4—5 Stunden sich selbst überlassen und sodann in Wasser gegossen, wobei sich ein bei 128° schmelzender Körper abscheidet. Durch einmaliges Umkrystallisieren erhielt ich absolut reines 2,6-Dibromchinon. Die Ausbeute betrug ca. 50 %.

Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, ergab die Reduktion jedes der beiden Produkte dasselbe 2,6-Dibromchinon. Ausgeführt wurde dieselbe nach Ling[2]) durch Lösen des 2,6-Dibromchinons in Alkohol und Behandeln mit schwefliger Säure. Schm.-P.: 163—164°.

Darstellung von Pentabromphenol bezw. Pentabromphenolbrom.

Da die Gewinnung des Pentabromphenols nach der von Körner[3]) beschriebenen Methode durch Behandeln

---

[1]) Ann. 137, 208.
[2]) Soc. 61, 562.
[3]) Ann. 137, 210.

von Tri- bezw. Tetrabromphenol mit Brom bei 210—220° während mehrerer Tage ziemlich weitläufig und obendrein zur Darstellung grösserer Mengen ungeeignet erschien, so wurde der Versuch gemacht, das Pentabromphenol durch direkte Bromierung von Phenol zu erhalten. Die Reaktion verlief ganz glatt und lieferte obendrein sehr befriedigende Ausbeuten an reinem Material. Man verfährt am besten folgendermassen:

30 gr Phenol werden in Chloroform gelöst und unter Zusatz von Jod als Ueberträger 300 gr Brom (= 6 Mol.), also ein ziemlicher Ueberschuss durch einen Tropftrichter zutropfen gelassen. Der Kolben wird durch ein Ansatzrohr mit einem Rückflusskühler verbunden. Schon während des Eintropfens scheidet sich ein schwerer Niederschlag aus. Die Flüssigkeit wird jetzt noch ca. 1 Stunde im Sieden gehalten, bis keine Bromwasserstoffentwicklung mehr stattfindet und sodann das überschüssige Chloroform abdestilliert. Der Rückstand wird mit schwefliger Säure bei gelindem Erwärmen kräftig durchgeschüttelt, in der Reibschale verrieben bis zur Entfernung der letzten Reste von Brom und Jod und abfiltriert. Das Rohprodukt schmilzt bei ca. 180°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter gleichzeitigem Behandeln mit Tierkohle erhält man das Pentabromphenol in feinen, weissen, glänzenden Nadeln vom Schm.-P.: 225°. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 75 % der Theorie.

Die Ueberführung desselben in Pentabromphenolbrom geschah wiederum nach R. Benedict[1]).

Man löst 10 gr Pentabromphenol in sehr verdünnter Natronlauge, fällt dasselbe durch verdünnte Schwefelsäure in sehr fein verteiltem Zustande wieder aus und setzt etwas mehr, als die berechnete Menge Bromwasser hinzu.

---

[1]) Mon. 1, 363.

Das Ganze lässt man einige Stunden stehen, filtriert das abgeschiedene Pentabromphenolbrom ab und reinigt es durch Umkrystallisieren aus Chloroform. Schm.-P.: 128°.

Pentabromphenolbrom und Bleiacetat.

Die Versuche wurden in gleicher Weise angestellt wie beim Tribromphenolbrom. — 10 gr Pentabromphenolbrom wurden mit 4 Molekülen in Eisessig gelöstem Bleiacetet ca. 6 Stunden bei 65—70° zusammengerührt (in der Kugelmühle), von einem geringen gelblich gefärbten Niederschlage abfiltriert und das Filtrat mit Wasser verdünnt und wiederum abfiltriert. Der hierbei zurückbleibende gelbe Körper schmolz bei 119° und liess sich aus Eisessig umkrystallisieren. Schm.-P.: 125°. Da Bromanil wegen des niederen Schmelzpunktes ausgeschlossen war und ebenso Tetrabrom-o-chinon wegen seiner Farbe, so lag die Vermutung nahe, dass unverändertes Ausgangsmaterial vorlag, was sich auch durch folgenden Versuch bestätigte:

Aceton löste den in Alkali unlöslichen Körper unter Entfärbung; mit Wasser fiel ein in Alkali löslicher weisser Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisiert bei 223° schmolz (Pentabromphenol: 225°). Es hatte demnach fast noch gar keine Umsetzung stattgefunden; die der geringen Mengen Bromblei anhaftenden gelben Spuren konnten nicht näher untersucht werden.

Derselbe Versuch mit Erhitzen auf 175—180° während ca. 4 Stunden lieferte:

1. Einen gelben Niederschlag, dem man die organischen Bestandteile durch Behandeln mit Cloroform entziehen konnte, während das Bromblei zurückblieb. Das Chloroform wurde verdunstet und der geringe Rückstand umkrystallisiert. Beim Bestimmen des Schmelzpunktes trat bei 180° teilweise Zersetzung ein, während der Rest bis 250° nicht zum Schmelzen zu bringen war.

2. Das Filtrat von obigem Niederschlage, das mit Wasser verdünnt einen schmutzig gelblich-weissen Niederschlag lieferte, der in der Hauptsache aus Pentabromphenol bestand.

Behandeln von Pentabromphenolbrom mit Silberacetat oder Blei- oder Silberacetat und Essigsäureanhydrid lieferte ähnliche Resultate.

Die Versuche der Einwirkung von Aceton, Acetessigester und Ammoniak auf Tri- bezw. Pentabromphenolbrom [1]) lieferten glatt Tri- bezw. Pentabromphenol.

Erwähnt sei endlich noch ein Versuch mit Semicarbazid. Lässt man Tribromphenolbrom und salzsaures Semicarbazid, beide in Eisessig gelöst, unter gelindem Erwärmen auf einander einwirken, so spaltet sich Stickstoff ab; die farblose Lösung lässt beim Verdünnen einen dicken, weissen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol fallen.

Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs geschah in einem Destillierkölbchen durch Zufliessenlassen einer Lösung von salzsaurem Semicarbazid zu einer gewogenen Menge Tribromphenolbrom in Eisessig und Aufsaugen des entwickelten Stickstoffs in einem Azotometer.

0,3839 gr Tribromphenolbrom lieferten 13 ccm Stickstoff bei 15 ^{0} und 723 mm, entsprechend 0,1447 gr Stickstoff.

Berechnet für die Abspaltung von 1 N auf 1 Molekül Tribromphenolbrom 0,1311 gr N.

Die Reaktion war demnach nach der Gleichung verlaufen.

$$2\,C_6H_2Br_4O + CON_3H_5 + H_2O = 2\,C_6H_3Br_3O + N_2 + 2\,HBr + CO_2 + NH_3.$$

[1]) Siehe theoretischer Teil.

Nach kurzer Zeit tritt Entfärbung ein, und es scheidet sich in reichlichen Mengen das Zinndoppelsalz ab, das abfiltriert, in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Das Filtrat vom Schwefelzinn wird etwas eingeengt, wobei eine schwach violette Färbung eintritt und mit Ammoniumcarbonat die freie Base ausgefällt. Schm.-P.: 90°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Letztere auf 99°.

Der Körper krystallisiert in haarfeinen gelblich-grauen Nadeln; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Natronlauge und Soda, schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren. Die Ausbeute beträgt ca. 25 % der Theorie.

0,3005 gr gaben 0,4246 gr AgBr entsprechend 0,1806 gr Br.

Berechnet für: $C_6H_5Br_2NO$.	Gefunden:
Br = 59,90 %	60,09 %.

Die Reduktion des 2-Nitro-4,6-Dibromphenols, gewonnen auf dem von Hölz angewandten Wege aus o-Nitrophenol, wurde auf genau dieselbe Weise ausgeführt und lieferte ein dem Obigen absolut identisches Produkt[1].)

Schwefelsaures Salz des 2-Amido-4,6-Dibromphenols.

Man erhält dasselbe, wenn man die bei obiger Reduktion erhaltene Lösung des Chlorhydrates mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das Salz scheidet sich momentan in glänzenden etwas rötlich gefärbten Blättchen ab, die sich durch Umkristallisieren aus Wasser reinigen lassen. Beim Umkristallisieren scheiden sich dieselben anfangs ganz farblos ab, werden aber bereits nach kurzem Stehen sowohl an der Luft, wie auch im Vacuumexsiccator wieder rötlich gefärbt.

---

[1]) Siehe theoretischer Teil.

2. Das Filtrat von obigem Niederschlage, das mit Wasser verdünnt einen schmutzig gelblich-weissen Niederschlag lieferte, der in der Hauptsache aus Pentabromphenol bestand.

Behandeln von Pentabromphenolbrom mit Silberacetat oder Blei- oder Silberacetat und Essigsäureanhydrid lieferte ähnliche Resultate.

Die Versuche der Einwirkung von Aceton, Acetessigester und Ammoniak auf Tri- bezw. Pentabromphenolbrom [1]) lieferten glatt Tri- bezw. Pentabromphenol.

Erwähnt sei endlich noch ein Versuch mit Semicarbazid. Lässt man Tribromphenolbrom und salzsaures Semicarbazid, beide in Eisessig gelöst, unter gelindem Erwärmen auf einander einwirken, so spaltet sich Stickstoff ab; die farblose Lösung lässt beim Verdünnen einen dicken, weissen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol fallen.

Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs geschah in einem Destillierkölbchen durch Zufliessenlassen einer Lösung von salzsaurem Semicarbazid zu einer gewogenen Menge Tribromphenolbrom in Eisessig und Aufsaugen des entwickelten Stickstoffs in einem Azotometer.

0,3839 gr Tribromphenolbrom lieferten 13 ccm Stickstoff bei 15° und 723 mm, entsprechend 0,1447 gr Stickstoff.

Berechnet für die Abspaltung von 1 N auf 1 Molekül Tribromphenolbrom 0,1311 gr N.

Die Reaktion war demnach nach der Gleichung verlaufen.

$$2\,C_6H_2Br_4O + CON_3H_5 + H_2O = 2\,C_6H_3Br_3O + N_2 + 2\,HBr + CO_2 + NH_3.$$

[1]) Siehe theoretischer Teil.

Nach kurzer Zeit tritt Entfärbung ein, und es scheidet sich in reichlichen Mengen das Zinndoppelsalz ab, das abfiltriert, in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Das Filtrat vom Schwefelzinn wird etwas eingeengt, wobei eine schwach violette Färbung eintritt und mit Ammoniumcarbonat die freie Base ausgefällt. Schm.-P.: 90°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Letztere auf 99°.

Der Körper krystallisiert in haarfeinen gelblich-grauen Nadeln; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Natronlauge und Soda, schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren. Die Ausbeute beträgt ca. 25 % der Theorie.

0,3005 gr gaben 0,4246 gr AgBr entsprechend 0,1806 gr Br.

Berechnet für: $C_6H_5Br_2NO$.	Gefunden:
Br = 59,90 %	60,09 %.

Die Reduktion des 2-Nitro-4,6-Dibromphenols, gewonnen auf dem von Hölz angewandten Wege aus o-Nitrophenol, wurde auf genau dieselbe Weise ausgeführt und lieferte ein dem Obigen absolut identisches Produkt [1].)

Schwefelsaures Salz des 2-Amido-4,6-Dibromphenols.

Man erhält dasselbe, wenn man die bei obiger Reduktion erhaltene Lösung des Chlorhydrates mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das Salz scheidet sich momentan in glänzenden etwas rötlich gefärbten Blättchen ab, die sich durch Umkristallisieren aus Wasser reinigen lassen. Beim Umkristallisieren scheiden sich dieselben anfangs ganz farblos ab, werden aber bereits nach kurzem Stehen sowohl an der Luft, wie auch im Vacuumexsiccator wieder rötlich gefärbt.

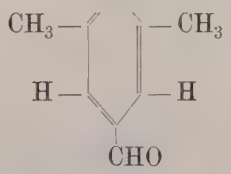
---

[1]) Siehe theoretischer Teil.

0,2550 gr gaben 0,0933 gr $BaSO_4$ entspr. 0,0392 gr H_2SO_4.
0,1877 gr „ 7,8 ccm N bei 20° und 724 mm.

Berechnet für: $(C_6H_5Br_2NO)_2H_2SO_4$.	Gefunden:
$H_2SO_4 = 15{,}51$ %	15,37 %
$N = 4{,}43$ %	4,52 %.

p-Oxymesitylenaldehyd aus Mesitol und Aethylnitrit.



Das Mesitol wurde gewonnen aus rohem technischen Mesidin durch Behandeln des schwefelsauren Salzes mit der berechneten Menge Natriumnitrit. Die so zunächst entstehende Diazoverbindung wurde mit Dampf destilliert und das hierbei in der Vorlage erstarrende Mesitol durch Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt. Schm.-P: 69°. Eine Controllanalyse ergab folgende Zahlen.

0,3103 gr gaben 0,9007 gr CO_2 und 0,2500 gr H_2O.

Berechnet für: $C_9H_{12}O$.	Gefunden:
$C = 79{,}41$ %	79,16 %
$H = 8{,}82$ %	8,95 %

10 gr Mesitol werden nun in Alkohol gelöst und mit 32 gr Aethylnitrit (= 6 Mol.) über Nacht stehen gelassen. Bereits nach wenigen Minuten färbt sich die Flüssigkeit dunkler und es beginnt eine heftige Entwickelung von Stickoxyd. Der Kolben darf deshalb nur mit einem durchbohrten Stopfen bedeckt werden. Die Reaktion ist nach 12—16 Stunden beendet. Man versetzt mit der drei-vierfachen Menge Wasser, wobei sich ein gelb-rotes Oel

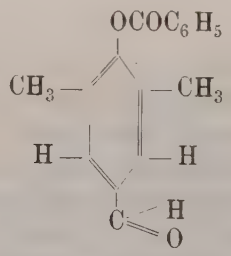
Zu der Lösung des p-Oxymesitylenaldehyds in Eisessig wird etwas mehr als die berechnete Menge Phenylhydrazin gleichfalls in Eisessig gelöst, zugesetzt und mit Wasser direkt das Phenylhydrazon ausgefällt. In Methylalkohol gelöst, fällt auf vorsichtigen Zusatz von Wasser ein weisser voluminöser Niederschlag, der nach kurzer Zeit krystallinisch wird. Schm.-P.: 143°. — Ausbeute quantitativ.

0,1000 gr gaben 10,5 ccm N bei 13° und 720 mm.

Berechnet für: $C_{15}H_{16}N_2O$.	Gefunden:
N = 11,67 %	11,75 %

Das Phenylhydrazon ist löslich in Alkali und Soda mit gelber Farbe.

Benzoylderivat.



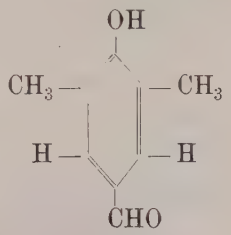
1 gr des p-Oxymesitylenaldehyds wird in ca. 8 gr (20 %) Natronlauge gelöst, ein Ueberschuss von Soda zugesetzt und hierauf mit ca. 3 gr Benzoylchlorid zusammengerührt, bis die Flüssigkeit farblos wird und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Das abgeschiedene Oel wird jetzt in Aether aufgenommen, die ätheriche Lösung drei- bis viermal kräftig mit Soda durchgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium verdunstet. Der Rückstand vom Schmelzpunkt 102° wird aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert, aus dem sich das Benzoylderivat in compakten Krystallen vom Schm.-P.: 105° abscheidet. — Ausbeute ca. 75 % der Theorie.

0,1814 gr gaben 0,5009 gr CO_2 und 0,0940 gr H_2O.

0,2550 gr gaben 0,0933 gr $BaSO_4$ entspr. 0,0392 gr H_2SO_4.
0,1877 gr „ 7,8 ccm N bei 20° und 724 mm.

Berechnet für: $(C_6H_5Br_2NO)_2H_2SO_4$.	Gefunden:
$H_2SO_4 = 15{,}51$ %	15,37 %
N = 4,43 %	4,52 %.

p-Oxymesitylenaldehyd aus Mesitol und Aethylnitrit.



Das Mesitol wurde gewonnen aus rohem technischen Mesidin durch Behandeln des schwefelsauren Salzes mit der berechneten Menge Natriumnitrit. Die so zunächst entstehende Diazoverbindung wurde mit Dampf destilliert und das hierbei in der Vorlage erstarrende Mesitol durch Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt. Schm.-P: 69°. Eine Controllanalyse ergab folgende Zahlen.

0,3103 gr gaben 0,9007 gr CO_2 und 0,2500 gr H_2O.

Berechnet für: $C_9H_{12}O$.	Gefunden:
C = 79,41 %	79,16 %
H = 8,82 %	8,95 %

10 gr Mesitol werden nun in Alkohol gelöst und mit 32 gr Aethylnitrit (= 6 Mol.) über Nacht stehen gelassen. Bereits nach wenigen Minuten färbt sich die Flüssigkeit dunkler und es beginnt eine heftige Entwickelung von Stickoxyd. Der Kolben darf deshalb nur mit einem durchbohrten Stopfen bedeckt werden. Die Reaktion ist nach 12—16 Stunden beendet. Man versetzt mit der drei-vierfachen Menge Wasser, wobei sich ein gelb-rotes Oel

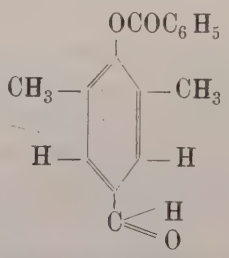
Zu der Lösung des p-Oxymesitylenaldehyds in Eisessig wird etwas mehr als die berechnete Menge Phenylhydrazin gleichfalls in Eisessig gelöst, zugesetzt und mit Wasser direkt das Phenylhydrazon ausgefällt. In Methylalkohol gelöst, fällt auf vorsichtigen Zusatz von Wasser ein weisser voluminöser Niederschlag, der nach kurzer Zeit krystallinisch wird. Schm.-P.: 143°. — Ausbeute quantitativ.

0,1000 gr gaben 10,5 ccm N bei 13° und 720 mm.

Berechnet für: $C_{15}H_{16}N_2O$.	Gefunden:
N = 11,67 %.	11,75 %.

Das Phenylhydrazon ist löslich in Alkali und Soda mit gelber Farbe.

Benzoylderivat.



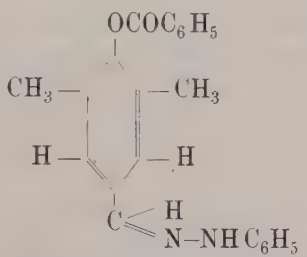
1 gr des p-Oxymesitylenaldehyds wird in ca. 8 gr (20 %) Natronlauge gelöst, ein Ueberschuss von Soda zugesetzt und hierauf mit ca. 3 gr Benzoylchlorid zusammengerührt, bis die Flüssigkeit farblos wird und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Das abgeschiedene Oel wird jetzt in Aether aufgenommen, die ätheriche Lösung drei- bis viermal kräftig mit Soda durchgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium verdunstet. Der Rückstand vom Schmelzpunkt 102° wird aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert, aus dem sich das Benzoylderivat in compakten Krystallen vom Schm.-P.: 105° abscheidet. — Ausbeute ca. 75 % der Theorie.

0,1814 gr gaben 0,5009 gr CO_2 und 0,0940 gr H_2O.

Berechnet für: $C_{16}H_{14}O_3$.	Gefunden:
C = 75,59 %	75,30 %
H = 5,51 %	5,76 %.

Der Körper ist leicht löslich im Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Chloroform und Ligroin, schwer löslich in hochs. Ligroin; unlöslich in Alkali und Soda.

Benzoyl-Phenylhydrazon aus dem Benzoylderivat.



0,8 gr des obigen Benzoylderivats werden in Eisessig gelöst und mit gut 1 gr Phenylhydrazin in Eisessig zusammengebracht und das entstehende Benzoyl-Phenylhydrazon mit Wasser ausgefällt. Beim Umkrystallisieren aus siedendem abs. Alkohol scheidet sich dasselbe in feinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 184° aus. — Der Rest kann aus der Mutterlauge durch Zusatz von Wasser ausgefällt werden.

0,1322 gr gaben 9,5 ccm N. bei 10° und 723 mm.

Berechnet für: $C_{22}H_{20}N_2O_2$.	Gefunden:
N = 8,14 %.	8,18 %.

Das Benzoyl-Phenylhydrazon ist unlöslich in Alkali und Soda.

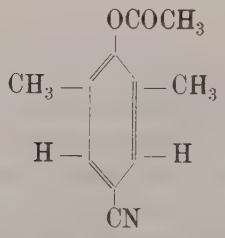
durch das hochsiedende Lösungsmittel scheinbar Zersetzung eingetreten war, so wurde eine andere Probe aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert und zeigte jetzt konstant den Schmelzpunkt 113°.

0,1880 gr gaben 0,4315 gr CO_2 und 0,1085 gr H_2O.
0,2130 „ „ 10,5 ccm N bei 10° und 721 mm.

Berechnet für: $C_{13}H_{15}NO_4$.	Gefunden:
C = 62,65 %	62,60 %
H = 6,02 %	6,41 %
N = 5,62 %	5,60 %.

Die Diacetylyerbindung war leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser. Unlöslich ferner in Alkali, Soda und Ammoniak.

Acetylnitril aus Oxim.



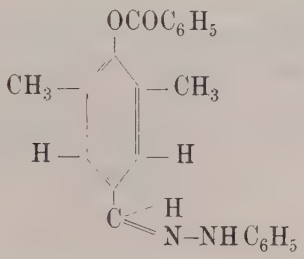
5 gr des Oxims werden mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid, in dem es sich mit gelber Farbe löst, ca. $1^1/_2$ Stunden im Sieden gehalten und nach dem Erkalten mit der dreifachen Menge Wasser versetzt. Das sich abscheidende Oel kann durch Schütteln oder Stehenlassen über Nacht leicht zum Erstarren gebracht werden. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten hochsiedendes Ligroin. Sehr feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 98°.

0,1566 gr gaben 0,4004 gr CO_2 und 0,0882 gr H_2O.
0,1492 „ „ 9,9 ccm N bei 14° und 721 mm.

Berechnet für: $C_{16}H_{14}O_3$.	Gefunden:
C = 75,59 %	75,30 %
H = 5,51 %	5,76 %.

Der Körper ist leicht löslich im Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Chloroform und Ligroin, schwer löslich in hochs. Ligroin; unlöslich in Alkali und Soda.

Benzoyl-Phenylhydrazon aus dem Benzoylderivat.



0,8 gr des obigen Benzoylderivats werden in Eisessig gelöst und mit gut 1 gr Phenylhydrazin in Eisessig zusammengebracht und das entstehende Benzoyl-Phenylhydrazon mit Wasser ausgefällt. Beim Umkrystallisieren aus siedendem abs. Alkohol scheidet sich dasselbe in feinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 184° aus. — Der Rest kann aus der Mutterlauge durch Zusatz von Wasser ausgefällt werden.

0,1322 gr gaben 9,5 ccm N. bei 10° und 723 mm.

Berechnet für: $C_{22}H_{20}N_2O_2$.	Gefunden:
N = 8,14 %.	8,18 %.

Das Benzoyl-Phenylhydrazon ist unlöslich in Alkali und Soda.

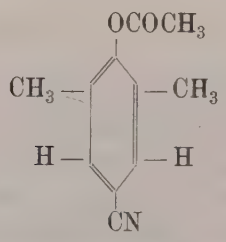
durch das hochsiedende Lösungsmittel scheinbar Zersetzung eingetreten war, so wurde eine andere Probe aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert und zeigte jetzt konstant den Schmelzpunkt 113°.

0,1880 gr gaben 0,4315 gr CO_2 und 0,1085 gr H_2O.
0,2130 „ „ 10,5 ccm N bei 10° und 721 mm.

Berechnet für: $C_{13}H_{15}NO_4$.	Gefunden:
C = 62,65 %	62,60 %
H = 6,02 %	6,41 %
N = 5,62 %	5,60 %.

Die Diacetylyerbindung war leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser. Unlöslich ferner in Alkali, Soda und Ammoniak.

Acetylnitril aus Oxim.



5 gr des Oxims werden mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid, in dem es sich mit gelber Farbe löst, ca. $1^1/_2$ Stunden im Sieden gehalten und nach dem Erkalten mit der dreifachen Menge Wasser versetzt. Das sich abscheidende Oel kann durch Schütteln oder Stehenlassen über Nacht leicht zum Erstarren gebracht werden. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten hochsiedendes Ligroin. Sehr feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 98°.

0,1566 gr gaben 0,4004 gr CO_2 und 0,0882 gr H_2O.
0,1492 „ „ 9,9 ccm N bei 14° und 721 mm.

Berechnet für: $C_{11}H_{11}NO_2$.	Gefunden:
C = 69,84 %	69,73 %
H = 5,82 %	6,25 %
N = 7,41 %	7,40 %.

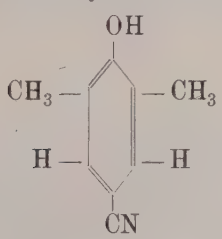
Löslich in Alkohol, Aether; unlöslich in Alkali und Soda, beim Kochen mit Alkali tritt Gelbfärbung ein.

Kocht man in gleicher Weise, wie das Oxim, die Diacetylverbindung des Oxims nachträglich mit Essigsäureanhydrid, so erhält man bei gleicher weiterer Behandlung ebenfalls obiges Acetylnitril. Schmelzpunkt 98°.

0,1025 gr gaben 6,9 ccm N bei 13° und 715 mm.

Berechnet für: $C_{11}H_{11}NO_2$.	Gefunden:
N = 7,41 %	7,48 %.

p-Oxymesitylensäurenitril.



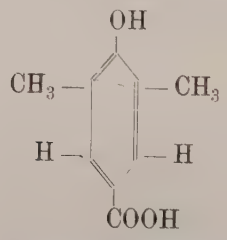
Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, zeigten sich das Acetylnitril, wie das Oxynitril äusserst beständig gegen verseifende Mittel. Die mit Säuren angestellten Versuche verdienen keine weitere Erwähnung, da sie nicht zu dem gewünschten Ziel führten und deshalb auch nicht näher untersucht wurden. Zum Oxynitril gelangt man am besten auf folgendem Wege:

Man löst das Acetylnitril in wenig Methylalkohol und versetzt die erkaltete Lösung mit einem geringen Ueberschuss von methylalkoholischem Kali. Lässt man jetzt über Nacht stehen oder kocht man die Flüssigkeit ca. 1 Stunde lang, so erhält man nach dem Verdünnen mit

Berechnet für: $C_{11}H_{15}NO_2$.	Gefunden:
C = 68,39 %	68,38 %
H = 7,77 %	8,17 %
N = 7,25 %	7,44 %.

Der Imidoäther der p-Oxymesitylensäure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol. — Löslich ferner in verdünnter Salzsäure, Natronlauge, Soda und Ammoniak. — Das nähere Verhalten gegen verdünnte Natronlauge wird weiter unten beschrieben werden.

p-Oxymesitylensäure.



Kocht man den Imidoäther mit Kalilauge (1 : 1) stark ein, so entweicht anfangs nur Alkohol, und erst nach einiger Zeit, wenn das Wasser verdunstet und die Masse anfängt zu schmelzen, auch Ammoniak. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser fällt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure die p-Oxymesitylensäure aus. Aus Wasser umkrystallisiert Schmelzpunkt: 218°.

Dieselbe Säure erhält man beim Einkochen des Oxynitrils mit Kalilauge (1 : 1).

Am besten und bequemsten erwies sich jedoch die Gewinnung derselben aus dem p-Oxymesitylenaldehyd selbst:

0,5 gr des Aldehyds werden in einem Nickeltiegel mit 10 ccm Kalilauge (1 : 1) übergossen, die Flüssigkeit vorsichtig eingeengt und so lange im Schmelzen gehalten, bis die orange-gelbe Farbe in ein schmutziges Braun übergegangen und keine Wasserstoffentwickelung mehr zu be-

Berechnet für: $C_{11}H_{11}NO_2$.	Gefunden:
C = 69,84 %	69,73 %
H = 5,82 %	6,25 %
N = 7,41 %	7,40 %.

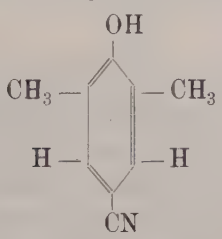
Löslich in Alkohol, Aether; unlöslich in Alkali und Soda, beim Kochen mit Alkali tritt Gelbfärbung ein.

Kocht man in gleicher Weise, wie das Oxim, die Diacetylverbindung des Oxims nachträglich mit Essigsäureanhydrid, so erhält man bei gleicher weiterer Behandlung ebenfalls obiges Acetylnitril. Schmelzpunkt 98°.

0,1025 gr gaben 6,9 ccm N bei 13° und 715 mm.

Berechnet für: $C_{11}H_{11}NO_2$.	Gefunden:
N = 7,41 %	7,48 %.

p-Oxymesitylensäurenitril.



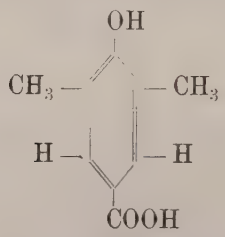
Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, zeigten sich das Acetylnitril, wie das Oxynitril äusserst beständig gegen verseifende Mittel. Die mit Säuren angestellten Versuche verdienen keine weitere Erwähnung, da sie nicht zu dem gewünschten Ziel führten und deshalb auch nicht näher untersucht wurden. Zum Oxynitril gelangt man am besten auf folgendem Wege:

Man löst das Acetylnitril in wenig Methylalkohol und versetzt die erkaltete Lösung mit einem geringen Ueberschuss von methylalkoholischem Kali. Lässt man jetzt über Nacht stehen oder kocht man die Flüssigkeit ca. 1 Stunde lang, so erhält man nach dem Verdünnen mit

Berechnet für: $C_{11}H_{15}NO_2$.	Gefunden:
C = 68,39 %	68,38 %
H = 7,77 %	8,17 %
N = 7,25 %	7,44 %.

Der Imidoäther der p-Oxymesitylensäure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol. — Löslich ferner in verdünnter Salzsäure, Natronlauge, Soda und Ammoniak. — Das nähere Verhalten gegen verdünnte Natronlauge wird weiter unten beschrieben werden.

p-Oxymesitylensäure.



Kocht man den Imidoäther mit Kalilauge (1 : 1) stark ein, so entweicht anfangs nur Alkohol, und erst nach einiger Zeit, wenn das Wasser verdunstet und die Masse anfängt zu schmelzen, auch Ammoniak. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser fällt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure die p-Oxymesitylensäure aus. Aus Wasser umkrystallisiert Schmelzpunkt: 218°.

Dieselbe Säure erhält man beim Einkochen des Oxynitrils mit Kalilauge (1 : 1).

Am besten und bequemsten erwies sich jedoch die Gewinnung derselben aus dem p-Oxymesitylenaldehyd selbst:

0,5 gr des Aldehyds werden in einem Nickeltiegel mit 10 ccm Kalilauge (1 : 1) übergossen, die Flüssigkeit vorsichtig eingeengt und so lange im Schmelzen gehalten, bis die orange-gelbe Farbe in ein schmutziges Braun übergegangen und keine Wasserstoffentwickelung mehr zu be-

merken ist. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, von einigen Verunreinigungen abfiltriert und aus dem Filtrat mit verdünnter Salzsäure die p-Oxymesitylensäure ausgefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmilzt dieselbe constant bei 218° [1]).

0,1632 gr gaben 0,3886 gr CO_2 und 0,0927 gr. H_2O.

Berechnet für C_9 H_{10} O_3.	Gefunden:
C = 65,06 %	64,94 %
H = 6,02 %	6,31 %

Die wässrige Lösung der Säure giebt den Angaben entsprechend mit Eisenchlorid keine Färbung, ihr Ammoniaksalz dagegen eine braune Fällung.

p-Oxymesitylensäurenitril aus Imidoäther beim Kochen mit verdünnter Natronlauge.

Uebergiesst man den Imidoäther statt mit Kalilauge (1 : 1) mit gewöhnlicher, verdünnter Natronlauge und kocht die Lösung, so bemerkt man am Geruch deutlich ein Entweichen von Alkohol. Das Kochen wird solange fortgesetzt, bis die letzten Spuren desselben entfernt sind. Ein Entweichen von Ammoniak ist nicht zu bemerken. Beim Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der erkalteten und mit Wasser verdünnten Lösung fällt ein farbloser Körper aus, der aus hochs. Ligroin umkrystallisiert bei 126° schmilzt und demnach identisch ist mit dem bereits oben beschriebenen Oxynitril.

0,0863 gr gaben 0,2320 gr CO_2 und 0,0493 gr H_2O.
0,1606 gr „ 14 ccm N bei 17,5° und 722,5 mm.

Berechnet für: C_9 H_9 NO.	Gefunden:
C = 73,47 %	73,32 %
H = 6,12 %	6,35 %
N = 9,52 %	9,58 %

[1]) Jacobsen gibt denselben corrigiert bei 223° an.

Man erhält das Oxynitril ebenfalls in gleicher und ebenso glatter Weise, wenn man direkt das Chlorhydrat des Imidoäthers mit überschüssiger verdünnter Natronlauge behandelt.

Zu den im Nachfolgenden beschriebenen Versuchen der Einwirkung von Aethylnitrit auf 2,6-Dibrom-p-Kresol und 2,4-Dibrom-o-Kresol seien mir zunächst einige Worte über die Darstellung der beiden Dibromkresole[1]) gestattet. Bei den in der Litteratur darüber gemachten Angaben ist stets nur gesagt, dass man die berechnete Menge Brom auf das in Eisessig gelöste Kresol unter Zusatz vom Eisen als Ueberträger, oder Bromwasser auf wässrige Lösung der Kresole einwirken lässt. Meines Erachtens ist es weniger wichtig, die genau berechneten Mengen Brom einwirken zu lassen, als vielmehr auf absolute Reinheit der Kresole zu achten, um das Entstehen von Tribromphenol aus dem als Verunreinigung sehr häufig beigemengten Phenol neben den bromierten Kresolen zu verhindern. Ich habe deshalb die Bromierung von p- bezw. o-Kresol folgendermassen angestellt.

Je 10 gr reinsten Kresols werden in Eisessig gelöst und mit Spuren von Eisen als Ueberträger gut 30 gr (= ca. 2 Mol.) Brom durch einen Tropftrichter zutropfen gelassen. Die Reaktion verläuft bei gewöhnlicher Zimmertemperatur; zum Schluss erwärmt man noch so lange auf dem Wasserbade, bis keine Bromwasserstoffentwickelung mehr zu bemerken ist. Die noch warme Reaktionsflüssigkeit wird jetzt in viel überschüssiges Eiswasser gegossen und sodann mit schwefliger Säure erwärmt, bis die ganze Lösung farblos und somit alles Brom verschwunden ist. Lässt man jetzt in einer Kältemischung erkalten, so er-

---

[1]) Die Bromierung von 2,4-Dibrom-o-Kresol ist bereits von Claus und Jackson — J. pr. Ch. 38,326 — beschrieben.

starrt das schwach gelblich gefärbte Oel zu einem festen Kuchen; in der überstehenden Lösung scheiden sich ausserdem feine farblose Nadeln ab. Abfiltriert, getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert zeigen dieselben bei quantitativer Ausbeute die für beide bereits angegebenen Schmelzpunkte:

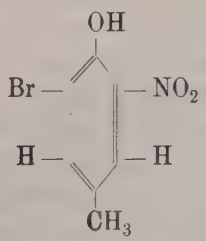
2,6-Dibrom-p-Kresol-49°
2,4-Dibrom-o-Kresol-57°.

Es hatte sich trotz des Ueberschusses von Brom keine Spur von Tribromphenol gebildet. — Eine Analyse des 2,4-Dibrom-o-Kresols ergab folgendes Resultat:

0,2202 gr gaben 0,3121 gr Ag Br entspr. 0,1328 gr Br

Berechnet für: $C_7 H_6 Br_2 O$.	Gefunden:
Br. = 60,15 %	60,31 %

2-Nitro-6-Brom-p-Kresol aus 2,6-Dibrom-p-Kresol und Aethylnitrit.



10 gr 2,6-Dibrom-p-Kresol werden in Alkohol gelöst und, mit 16,5 gr (= 6 Mol.) Aethylnitrit versetzt, lose bedeckt sich selbst überlassen. Nach 3—4 Tagen ist das ganze Gefäss mit langen, gelben, büschelförmig zusammensitzenden Nadeln durchsetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, der Rest ausgeäthert, der Aether verdunstet und der Rückstand mit dem ersten vereinigt. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ein Produkt in feinen, glänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 69°.

I. 0,1898 gr gaben 0,2489 gr CO_2 und 0,0515 gr H_2O.
II. 0,1506 „ „ 0,1990 „ CO_2 „ 0,0403 „ H_2O.
0,2257 „ „ 12,2 ccm N bei 14° und 721 mm.
0,2432 „ „ 0,1971 gr Ag Br. entspr. 0,0839 gr Br.

Berechnet für: $C_7H_6BrNO_3$.	Gefunden:	
	I.	II.
C = 36,21 %	35,77 %	36,04 %
H = 2,59 %	3,01 %	2,97 %
N = 6,03 %	6,03 %	—
Br = 34,48 %	34,50 %	—

Das 2-Nitro-6-Brom-p-Kresol ist leicht löslich in Alkohol und Aether; unlöslich in Wasser. Löslich in Alkali und Soda mit intensiv gelb-roter Farbe.

2,6-Nitro-6-Brom-p-Kresol aus p-Toluidin.

Bei der Ueberführung des p-Toluidins in 2-Nitro-p-Kresol wurde genau nach der von Brasch und Freyss[1]) gegebenen Vorschrift verfahren und zur Gewinnung des 2-Nitro-6-Brom-p-Kresols aus dem Nitro-Kresol folgende Bromierungsmethode eingeschlagen:

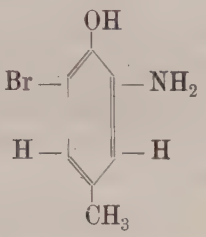
Je 5 gr des 2-Nitro-p-Kresols werden in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung mit 1,8 gr in Wasser gelöstem bromsaurem Kali (= $^1/_3$ Mol. $KBrO_3$ oder 1 Mol. Br) versetzt. Dieses Gemisch lässt man unter beständigem Rühren mit einer Turbine einlaufen in eine mit verdünnter Salzsäure angesäuerte Lösung von 8 gr Bromkalium. Aus der sich anfangs gelb färbenden Flüssigkeit scheidet sich nach kurzer Zeit das 2-Nitro-6-Brom-p-Kresol ab, das aus Alkohol umkrystallisiert sich als vollkommen identisch erwies mit dem aus Aethylnitrit und 2,6-Dibrom-p-Kresol erhaltenen Produkt. Schmelzpunkt 69°.

0,2012 gaben 0,1630 gr Ag Br. entspr. 0,0694 gr. Br.

[1]) B. 24, 1960.

Berechnet für: $C_7H_6BrNO_3$.	Gefunden:
Br = 34,48 %	34,49 %

2-Amido-6-Brom-p-Kresol durch Reduktion von 2-Nitro-6-Brom-p-Kresol.



Sowohl das aus 2,6-Dibrom-p-Kresol, wie auch das aus p-Toluidin erhaltene 2-Nitro-6-Brom-p-Kresol wurden der Reduktion unterworfen und in beiden Fällen das nämliche 2-Amido-6-Brom-p-Kresol erhalten. Die Reduktion wurde genau, wie beim 2-Nitro-4,6-Dibromphenol bereits beschrieben, ausgeführt.

10 gr 2-Nitro-6-Brom-p-Kresol werden, in Eisessig gelöst, in 84 ccm der oben beschriebenen Zinnchlorür-Eisessig-Lösung (= 40 gr oder 4 Mol. Zinnchlorür entsprechend) eingetragen, das Zinndoppelsalz wiederum mit Schwefelwasserstoff zersetzt und aus der Lösung des Chlorhydrates die freie Base ebenfalls mit Ammoniumcarbonat abgeschieden. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt das Reduktionsprodukt bei 93°; es krystallisiert in feinen farblosen Nadeln.

0,1579 gr gaben 0,2391 gr CO_2 und 0,0624 gr H_2O.
0,1449 „ „ „ 9,4 ccm N bei 20° und 721 mm.
0,1799 „ „ 0,1666 gr AgBr entspr. 0,0709 gr Br.

Berechnet für: C_7H_8BrNO.	Gefunden:
C = 41,58 %	41,30 %
H = 3,96 %	4,39 %
N = 6,93 %	7,03 %
Br = 39,60 %	39,41 %

Das 2-Amido-6-Brom-p-Kresol ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Leicht löslich ferner in Alkali, Soda und Ammoniak.

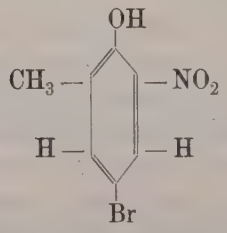
Das Chlorhydrat krystallisiert in dünnen, glänzenden Blättchen, die an der Luft ziemlich beständig sind. Zwischen 240 und 250° tritt Zersetzung ein unter Schwarzfärbung.

0,1606 gr gaben 0,2244 gr (Ag_2 Br, Cl) entsprechend 0,0542 gr Br und 0,0240 gr Cl.

0,1440 gr gaben 7,8 ccm N bei 21° und 725 mm.

Berechnet für: C_7 H_8 BrNO. HCl.	Gefunden:
Br = 33,54 %	33,75 %
Cl = 14,88 %	14,94 %
N = 5,87 %	5,88 %

2-Nitro-4-Brom-o-Kresol aus 2,4-Dibrom-o-Kresol und Aethylnitrit.



10 gr 2,4 Dibrom-o-Kresol werden in Alkohol gelöst und mit 16,5 gr (= 6 Molekülen) Aethylnitrit versetzt. Die Flüssigkeit beginnt bereits nach kurzer Zeit sich dunkler zu färben. Lässt man ca. 8 Tage stehen, so scheidet sich aus der Flüssigkeit ein stark verschmiertes Oel aus, das mit gelben Krystallen durchsetzt ist. Zur Reinigung verdünnt man stark mit Wasser und destilliert das Ganze mit Wasserdampf. Bei späteren Versuchen zeigte es sich, dass man die Abscheidung des Oeles nicht abzuwarten braucht, sondern bereits nach einigen Stunden mit Wasserdampf destillieren kann. Bei der Destillation

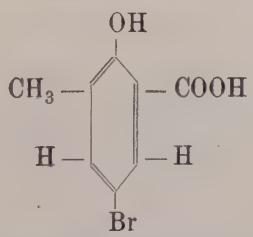
geht ein noch immer etwas verschmierter gelber Körper über, der zum Teil schon im Kühler erstarrt. Nach dem Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt derselbe bei 88°.

0,1446 gr gaben 0,1910 gr CO_2 und 0,0376 gr H_2O.
0,1571 gr „ 8,5 ccm N bei 20° und 722 mm.
0,1653 gr „ 0,1348 gr Ag Br entspr. 0,0574 gr Br

Berechnet für: $C_7 H_6 Br NO_3$.	Gefunden:
C = 36,21 %	36,03 %
H = 2,59 %	2,89 %
N = 6,03 %	5,87 %
Br = 34,48 %	34,72 %

Das 2-Nitro-4-Brom-o-Kresol ist identisch mit dem von Claus und Jackson[1]) beschriebenen, aus p-Brom-o-Toluidin erhaltenen Derivat und krystallisiert wie dieses in schön gold-gelb gefärbten Blättchen.

p-Brom-β-Kresotinsäure aus β-Kresotinsäure.



5 gr β-Kresotinsäure werden in Eisessig gelöst, mit einer Spur Eisenfeile versetzt und 10,5 gr (= 2 Mol.) Brom durch einen Tropftrichter zutropfen gelassen. Schon während des Eintropfens scheidet sich ein fester Körper ab. Man giesst jetzt das Ganze in Wasser, wodurch die Abscheidung eine vollständige wird, erwärmt mit schwefliger Säure zur Entfernung des überschüssigen Broms, filtriert ab und wäscht den Rückstand mit Wasser aus.

[1]) J. pr. Ch. 38, 322.

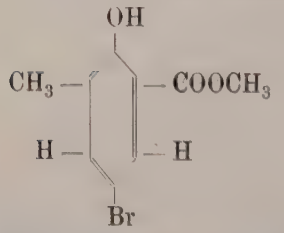
Schmelzpunkt 222° (unter Dunkelfärbung). Die Reinigung geschieht durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von einigen Tropfen Essigäther, wobei der Schmelzpunkt auf 231—232° steigt.

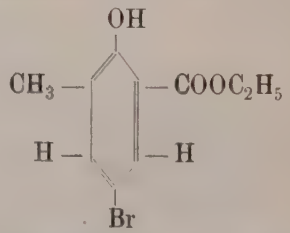
0,2037 gr gaben 0,3102 Kohlensäure und 0,0575 Wasser. 0,2534 gr gaben 0,2060 Bromsilber.

Berechnet für: $C_8H_7BrO_3$.	Gefunden:
Br = 34,63 %	34,61 %
C = 41,56 %	41,53 %
H = 3,03 %	3,13 %.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, Gasolin und hochs. Ligroin, schwer löslich in Chloroform und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Alkali und Soda; aus den beiden letzten Lösungsmitteln durch Säuren wieder fällbar.

Methyl- bezw. Aethylester der p-Brom-β-Kresotinsäure.





Zur Gewinnung der Ester löst man die Säure in Methyl- bezw. Aethylalkohol und leitet in der Siedehitze Salzsäuregas ein, bis die Ester eben anfangen sich auszuscheiden. Nach dem Erkalten filtriert man ab und schüttelt den Rückstand kräftig mit Sodalösung durch, um die noch nicht esterificierte Säure wieder in Lösung zu bringen. Das Umkrystallisieren der Ester geschieht beide Male aus Alkohol.

Schmelzpunkt des Methylesters: 109°.
„ „ Aethylesters: 75°.

Methylester:

0,1865 gr gaben 0,3029 gr CO_2 und 0,0644 gr H_2O.
0,2114 gr gaben 0,1612 gr AgBr entspr. 0,0686 gr Br.

Berechnet für: $C_9H_9BrO_3$.	Gefunden:
C = 44,08 %	44,29 %
H = 3,67 %	3,84 %
Br = 32,65 %	32,45 %.

Aethylester:

0,2134 gr gaben 0,1557 gr AgBr entspr. 0,0663 gr Br.

Berechnet für: $C_{10}H_{11}BrO_3$.	Gefunden:
Br = 30,89 %	31,02 %.

Der Methylester ist unlöslich in Wasser und Soda, löslich in Natronlauge und Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform.

Der nicht esterificierte Teil der Säure kann aus seiner Lösung in Soda durch Zusatz von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure wiedergewonnen werden.

o-Nitro-p-Brom-o-Kresol aus p-Brom-β-Kresotinsäure und Aethylnitrit.

Wie bereits im theoretischen Teil erwähnt, findet beim Zusatz von Aethylnitrit zu der alkoholischen Lösung der Säure vorerst keine Einwirkung statt. Erst nach einigen Tagen beginnt die Flüssigkeit allmählig sich etwas dunkler zu färben und nach ca. 3—4 Wochen ist ein grösserer Teil derselben in das o-Nitro-p-Brom-o-Kresol umgewandelt. Um das Verdunsten des Aethylnitrits zu verhindern und doch andererseits der sich entwickelnden Kohlensäure die Möglichkeit zum Entweichen zu geben, setzt man auf das Gefäss ein zweimal gebogenes Trichterrohr und verschliesst dasselbe durch einen Tropfen Quecksilber. — Nach 3—4 Wochen versetzt man die inzwischen ziemlich dunkelgelb gewordene Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Wasser und saugt das Aethylnitrit mittels einer Luft-

pumpe ab. Der sich ausscheidende Niederschlag wird abfiltriert und in sehr verdünnter Kalilauge gelöst. Man setzt jetzt in der Siedehitze soviel concentrierte Kalilauge zu, dass der an der Einfallstelle entstehende Niederschlag eben noch in Lösung geht und lässt jetzt erkalten. Hierbei scheidet sich das Kaliumsalz des o-Nitro-p-Brom-o-Kresols in feinen roten Nadeln ab, während das Kaliumsalz der unveränderten p-Brom-β-Kresotinsäure in Lösung bleibt. Das Erstere wird abfiltriert, in Wasser gelöst und durch verdünnte Salzsäure des o-Nitro-p-Brom-o-Kresol ausgefällt. Schmelzpunkt 88°.

0,2765 gr gaben 0,2245 AgBr.

Berechnet für: $C_7H_6O_3NBr$.	Gefunden:
Br = 34,48 %	34,54 %.

Bei dem Methyl- und Aethylester war, wie bereits am Schlusse des theoretischen Teiles erwähnt, bislang keine Einwirkung des Aethylnitrits zu bemerken.

Druck von Th. Schäfer in Hannover.